

0 / 528378

MODULARIO  
L.C.A. - 101



PCT/EP 03/10242

Mod. C.E. - 1-4-7

EP 03/10242

16.12.03  
10 MAR 2005

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

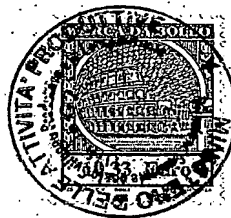
Ufficio G2

REC'D 12 JAN 2004

WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. MI2002 A 001961



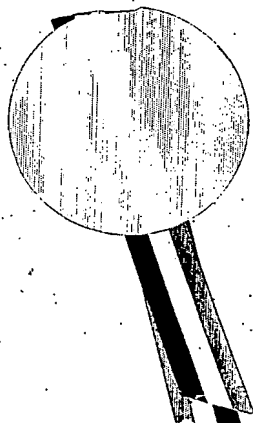
*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

22 SET. 2003

Roma, li .....



Per IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano*  
Dr.ssa Paola Giuliano

BEST AVAILABLE COPY

015608/fz

PCT/EP 03/10242  
16.12.03

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

marca  
da  
bollo

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE EN  
 Residenza Roma codice 02118311006  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Ing. MODIANO Guido ed altri cod. fiscale \_\_\_\_\_  
 denominazione studio di appartenenza Dr. MODIANO & ASSOCIATI SpA  
 via Meravigli n. 16 città MILANO cap 20123 (prov) \_\_\_\_\_

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) B82b gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

PROCEDIMENTO PER LA FABBRICAZIONE ED IL CONTROLLO MEDIANTE STAMPAGGIO  
 SU SCALE MICRO- E NANOMETRICHE DI STRUTTURE E MOTIVI DI SOSTANZE SO-  
 LUBILI E COLLOIDALI CON RIDUZIONE DELLE DIMENSIONI DEI MOTIVI DELLO  
 STAMPO.

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome  
 1) CAVALLINI Massimiliano 3) \_\_\_\_\_  
 2) BISCARINI Fabio 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione \_\_\_\_\_ tipo di priorità \_\_\_\_\_ numero di domanda \_\_\_\_\_ data di deposito \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
 1) \_\_\_\_\_ allegato S/R \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.  
 Doc. 1) 12 PROV n. pag. 19 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)  
 Doc. 2) 12 PROV n. tav. 13 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)  
 Doc. 3) 10 RS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale  
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore  
 Doc. 5) 1 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano  
 Doc. 6) 1 RIS autorizzazione o atto di cessione  
 Doc. 7) 1 nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro

291,80:-

obbligatorio

COMPILATO IL 16/09/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Dr. Ing. MODIANO GuidoCONTINUA SI/NO NODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 001961

Reg. A.

L'anno DUEMILADUEdel mese di SETTEMBRE

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto per invenzione industriale, depositando \_\_\_\_\_ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE IL RAPPRESENTANTE PUR INFORMATO DEL CONTENUTO  
 DELLA CIRCOLARE N.423 DEL 31/03/2000 EFFETTUA IL DEPOSITO CON  
 RISERVA DI LETTERA DI INCARICO.

IL DEPOSITANTE

Guido

dell'Ufficio A

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

015608/fz

PCT/EP 03/10242

PROSPETTO A

16.12.03

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 001961

REG. A

DATA DI DEPOSITO 16/09/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ / / / /

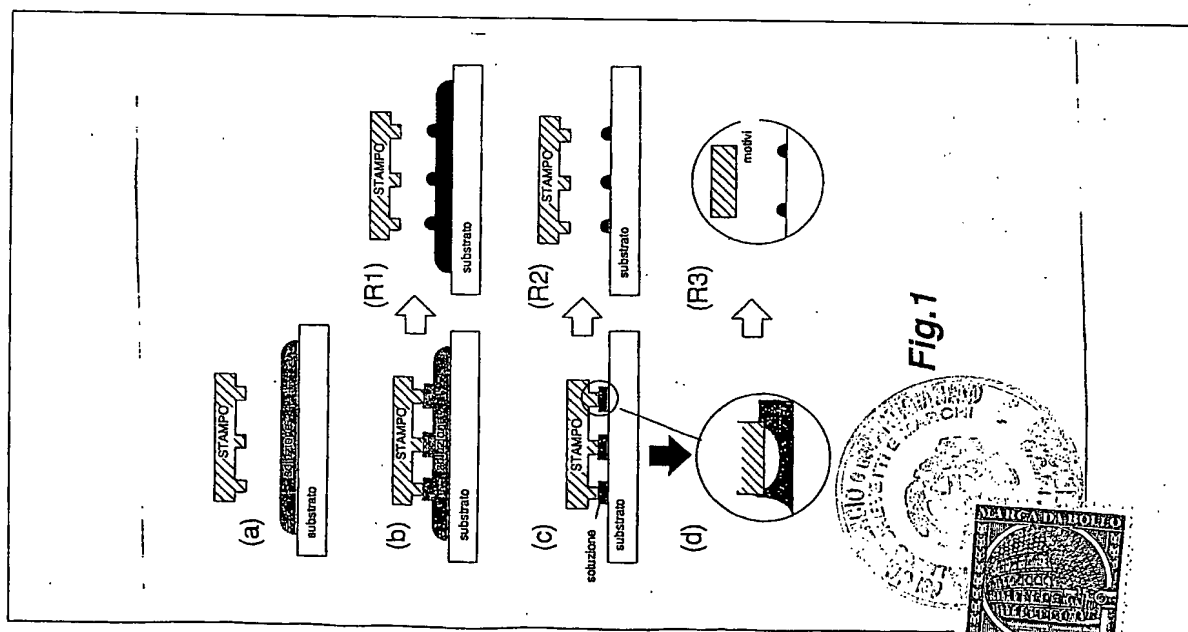
## D. TITOLO

**PROCEDIMENTO PER LA FABBRICAZIONE ED IL CONTROLLO MEDIANTE STAMPAGGIO SU SCALE MICRO- E NANOMETRICHE DI STRUTTURE E MOTIVI DI SOSTANZE SOLUBILI E COLLOIDALI CON RIDUZIONE DELLE DIMENSIONI DEI MOTIVI DELLO STAMPO.**

## L. RIASSUNTO

L'invenzione riguarda un processo di stampaggio per ottenere motivi di dimensione nanometrica e micrometrica su un substrato, comprendente i) l'applicazione di una soluzione o sospensione di un materiale di stampaggio su detto substrato, ii) il posizionamento, senza applicare pressione, di uno stampo che presenta motivi in rilievo, ad una distanza da 0 nm a 500  $\mu\text{m}$  dal substrato, e iii) l'evaporazione di detta soluzione o sospensione.

## M. DISEGNO



CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE,

con sede a Roma.

MI 2002A 00196



\* \* \*

#### DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento per la fabbricazione ed il controllo delle dimensioni su scale micro- e nanometriche di elettrodi, strutture periodiche e motivi in genere.

Alcuni tra i possibili campi di applicazione del processo della presente invenzione sono i seguenti:

- realizzazione di elettrodi di dimensione nanometrica utilizzando soluti in grado di condurre corrente elettrica (Es. metalli in sospensione colloidale, polimeri conduttori, ecc.);
- realizzazione di dispositivi micro e nano strutturati utilizzando materiali "elettroattivi" (ovvero con particolari proprietà elettriche);
- modellatura in modo anisotropo o isotropo di materiale depositato su un qualsiasi film sottile, substrato e/o dispositivo;
- corrosione e/o modellatura diretta del substrato utilizzando soluzioni aggressive rispetto al substrato;
- trasferimento di motivi periodici che porta alla fabbricazione di reticoli bi-dimensionali utili per la fotonica e per la creazione di substrati templanti;
- fabbricazione di elementi di memoria riscrivibile e non riscrivibile.
- formazione di sistemi supramolecolari (ad esempio, formazione guidata di fibrille orientate di molecole coniugate) sfruttando proprietà



di auto-organizzazione di un soluto.

Tra le tecniche non convenzionali (ovvero alternative a quelle basate su processi foto-litografici) per la fabbricazione di elettrodi, motivi e strutture periodiche e non, le tecniche di stampa a contatto e stampa a pressione (nano-goffratura) sono tra le più promettenti, in particolare per la fabbricazione di circuiti integrati organici. Ciò dipende dalla semplicità dell'approccio, dal numero limitato di processi coinvolti, dai bassi requisiti d'energia, pulizia dell'ambiente e reagenti chimici, della potenzialità di trasferimento del processo di stampaggio in forma ciclica, automatizzata e ripetibile un elevato numero di volte, ecc. Queste tecniche, che sono state ad esempio descritte in [Chou, United States Patent 5,772,905 June 30, 1998 "Nanoimprint lithography" and Whitesides et al., United States Patent 5,900,160 May 4, 1999 "Methods of etching articles via microcontact printing"), servono ad imprimere strutture nanometriche direttamente su un film di materiale polimerico, oppure a depositare un film sottile di materiale resistivo con definizione spaziale sub-micrometrica. I materiali stampati sono quindi soggetti a processo di sviluppo e diversi passaggi successivi (e.g. lift-off, deposizione del materiale d'interesse sulla maschera) per arrivare a definire il motivo stampato del materiale d'interesse (generalmente diverso dal materiale stampato). Nel settore delle nanotecnologie, l'Unione Europea ha stanziato 1300 milioni Euro nel VI Programma Quadro, a partire dal 2003.

Il successo di una tecnologia, oltre che dalle proprietà peculiari del materiale e del dispositivo, dipende dall'efficacia, semplicità e



soprattutto costo della produzione.

Compito precipuo della presente invenzione è quello di fornire un processo che permetta di fabbricare, migliorare, manipolare ed impartire organizzazione di molecole, macromolecole, polimeri, colloidi o qualsiasi sostanza solubile con la riduzione in fase di stampa delle dimensioni dei motivi presenti su uno stampo utilizzato e con la possibilità di favorire quelle reazioni chimiche che si realizzano in piccoli volumi (piccolitri).

Altri scopi della presente invenzione sono:

- Fornire un processo realizzabile su larga scala, ripetibile per un numero elevato di cicli, e ingegnerizzabile in una tecnologia già esistente e commerciale.
- Fornire un processo che permetta di fabbricare, modificare, migliorare, manipolare ed impartire organizzazione e ordine strutturale delle molecole di un film sottile di materiali solubili, con una risoluzione spaziale dal micrometro alle decine di nanometri.
- Fornire un processo per realizzare film sottili di materiali coniugati con determinate proprietà d'anisotropia di proprietà strutturali, elettriche, ottiche ed opto-elettroniche efficaci, semplice e con costi di produzione bassi.

Questi ed altri scopi che risulteranno chiari dalla lettura della descrizione seguente vengono raggiunti da un processo come definito nelle rivendicazioni.

Il processo di stampaggio per ottenere motivi di dimensione nanometrica e micrometrica su un substrato della presente invenzione ,



comprende le fasi di i) l'applicazione di una soluzione o sospensione di un materiale di stampaggio su detto substrato, ii) il posizionamento, senza applicare pressione, di uno stampo che presenta motivi in rilievo, ad una distanza da 0 nm a 500  $\mu$ m dal substrato, e iii) l'evaporazione di detta soluzione o sospensione.

Nella presente invenzione viene sviluppato un processo litografico non convenzionale per generare, modificare, migliorare, favorire reazioni chimiche, impartire organizzazione e ordine di materiali solubili su qualsiasi tipo di superficie.

La metodologia consiste nel guidare litograficamente la formazione di un film di qualsiasi sostanza solubile, incluse molecole coniugate, polimeri, supramolecole e colloidali, in qualsiasi tipo di solvente, su una qualsiasi superficie. L'uso di sostanze con forti proprietà anisotrope può comportare anisotropia strutturale e delle proprietà fisiche dei motivi stampati. Tuttavia, anisotropia a lungo raggio può essere impartita con il presente metodo a qualsiasi materiale.

Il confinamento della soluzione in piccoli volumi dalla forma imposta dal processo di stampaggio può determinare e/o favorire reazioni chimiche altrimenti sfavorite (per esempio la formazione di sistemi fibrillari, cristalli anisotropici, ecc.); il processo può quindi essere usato per realizzare e/o favorire delle reazioni nella così detta nano-chimica.

Il processo avviene tramite l'avvicinamento con o senza contatto di uno stampo ad una superficie in presenza di una soluzione o sospensione. Le parti in rilievo dello stampo (motivi) guidano il bagnamento del substrato per capillarità nelle ultime fasi dell'evaporazione del





solvente. Lo stampo può essere costituito sia da materiale rigido (ad esempio metallo, silicio, plastiche dure, plastiche metallizzate) che da materiale soffice (ad esempio polimeri elastomerici).

L'evaporazione del solvente determina la solidificazione mediante precipitazione e/o polimerizzazione e/o processi di auto-organizzazione (ad esempio auto-assemblamento, auto-organizzazione, ecc...) del soluto.

Questo tipo di processo, al contrario dei tradizionali processi di stampa (goffratura, micro transfer molding, ecc...) può favorire:

- la deposizione di sospesi o la precipitazione di soluto;
- la cristallizzazione di soluto;
- la diffusione, la nucleazione, crescita ed aggregazione di un materiale in soluzione o sospeso nella regione stampata.
- reazioni chimiche in soluzione.

Le dimensioni del motivo stampato dipendono da quella delle strutture presenti sullo stampo. Inoltre, a causa dell'evaporazione del solvente, le dimensioni laterali del motivo stampato possono essere ridotte rispetto a quelle del motivo presente sullo stampo.

L'efficacia del processo dipende dalle caratteristiche dello stampo (materiale, distanza alla quale viene posto lo stampo, forma, adesività e durezza) e dal tipo di soluzione (combinazione di soluto e solvente, pressione parziale del solvente, temperatura, materiale dello stampo, proprietà di bagnabilità del soluto rispetto alla superficie, concentrazione, viscosità, ecc.).

L'effetto del processo descritto a seguito è dimostrato su scale spaziali dal micrometro ( $10^{-6}$  m) al nanometro ( $10^{-9}$  m).





Il processo può essere applicato a qualsiasi tipo di materiale solubile in qualsiasi tipo di solvente, su qualsiasi tipo di superficie.

Esempi illustrativi ma non limitativi per la presente invenzione di materiali di stampaggio utilizzabili sono tris-(chinolina) Aluminio (III) ( $AlQ_3$ ), rotassani, politiofenoli, ftalocianine, polimeri solubili o precursori di polimeri come polianilina, polifenilenvinilene, poli-(3-alchil-tienile). sostanze colloidali, come Au o Ag).

Il processo della presente invenzione è il primo e unico procedimento che propone un metodo non convenzionale capace di scalare fino ad un ordine di grandezza, ed oltre, le dimensioni dei motivi dello stampo.

Il grado di riduzione ottenibile dipende dalla concentrazione iniziale della soluzione o sospensione di stampa, dalle proprietà di bagnabilità del soluto e dalle caratteristiche dello stampo, dalle particolari proprietà del soluto.

Il processo della presente invenzione sarà descritto in relazione alle seguenti figure:

la figura 1 è una rappresentazione schematica delle principali fasi del processo.

a) Fase iniziale di applicazione di una soluzione o sospensione su un substrato; la soluzione o sospensione può essere anche applicata sullo stampo e successivamente lo stampo posto sopra il substrato.

b) Fase di stampa nella quale i motivi dello stampo guidano per capillarità la soluzione o sospensione. Se si raggiunge già in questa fase la saturazione della soluzione, oppure la polimerizzazione del



polimero disciolto o sospeso oppure la deposizione dei solidi (colloidi) sospesi, è possibile stampare un film continuo del soluto (o polimero o colloide), con i motivi realizzati sopra lo stesso film (risultato R1). Questo risultato è già noto e pubblicato in letteratura (S.Y. Chou: Lithographically induced self-assembly of microstructures with a liquid-filled gap between the mask and polymer surface. Journal of vacuum science technology B Volume:19 (6) Pagine: 2741-2744, 2001) e non è il soggetto di questo brevetto.

c) Fase di concentrazione della soluzione o sospensione guidata dai motivi in rilievo dello stampo. Se si raggiunge in questa fase la saturazione della soluzione o sospensione, oppure avviene la polimerizzazione, vengono realizzati sulla superficie soltanto i motivi di soluto (o polimero o colloide) eventualmente con la riduzione delle dimensioni degli stessi. Tra i motivi stampati non è presente materiale (risultato R2).

d) Nel caso di soluzioni o sospensioni particolarmente diluite la struttura fine dei motivi può a sua volta generare le proprie strutture sul film. La dimensione dei modelli ottenuti è scalabile riducendo opportunamente la concentrazione iniziale della soluzione o sospensione. Se si raggiunge in questa fase la saturazione, della soluzione o sospensione, oppure avviene la polimerizzazione, vengono riprodotti sul film stampato soltanto le strutture presenti nei motivi dello stampo; analogamente al risultato R2 tra i motivi stampati non è presente materiale (risultato R3).

Le figure 2 e 3 mostrano due esempi di applicazione del procedimento



di stampaggio, con risultati R2 ed R3, secondo la presente invenzione.

Il principio fisico del processo è basato sulla capillarità dei liquidi, i quali tendono ad accumularsi sugli spigoli per minimizzare l'energia libera superficiale. Gli spigoli delle protuberanze inoltre immobilizzano la linea di contatto del fronte fluido con la superficie. Questa linea si muoverebbe a causa dell'evaporazione del solvente. L'immobilizzazione instaura un flusso capillare con trasporto ed accumulazione di soluto verso le regioni in cui lo spessore della soluzione si assottiglia per evaporazione.

Nel procedimento della presente invenzione, durante la fase di evaporazione la quantità di soluzione o sospensione si riduce fino a costituire un film liquido sulla superficie. Se in queste condizioni la concentrazione della soluzione o sospensione supera la solubilità o avviene la polimerizzazione o la deposizione del materiale disperso si ottiene il risultato R1 indicato nella figura 1. Quando la quantità di soluzione o sospensione è sufficientemente piccola questa si accumula soltanto tra la superficie ed i motivi in rilievo dello stampo, come schematicamente mostrato in figura 1b. L'ulteriore evaporazione porta alla concentrazione della soluzione o sospensione fino a quando inizia la precipitazione del soluto o del materiale disperso nelle regioni dove la soluzione o sospensione è migrata per capillarità.

La riduzione della dimensione laterale dei motivi è determinata dal minor volume del precipitato rispetto alla soluzione o sospensione.

Scegliendo opportunamente la concentrazione della soluzione o sospensione iniziale è possibile stabilire in quale fase del processo si





arrivi alla saturazione della soluzione o deposizione del materiale sospeso e quindi all'effettiva riduzione di dimensione dei motivi durante lo stampaggio. E' quindi possibile stabilire:

- la formazione di un film omogeneo con i motivi dello stampo riprodotti sulla superficie (in generale, questo evento si realizza partendo da soluzioni già vicine alla saturazione);
- la deposizione del soluto o sospeso soltanto in corrispondenza dei motivi in rilievo presenti sullo stampo (ovvero una replica positiva dello stampo);
- la riduzione delle dimensioni delle strutture stampate rispetto a quelle dei motivi originali dello stampo.

L'efficacia del processo dipende dalla combinazione di temperatura  $T$  durante lo stampaggio, dalla durata dello stampaggio, dalle modalità di rimozione dello stampo e distanza tra i motivi dello stampo e superficie (questa distanza può essere determinata con degli spessori).

Le protuberanze dello stampo intervengono nel processo di nanostrutturazione del deposito. Operando con soluzioni sufficientemente diluite, è possibile depositare le strutture soltanto in corrispondenza degli spigoli delle protuberanze, mentre per concentrazioni superiori la deposizione avviene in corrispondenza dell'intera protuberanza. Si ha così una modulazione dell'informazione trasferita dallo stampo controllabile dalla concentrazione della soluzione.

La temperatura  $T$  e la pressione ambientale  $P$  devono essere tali da permettere l'evaporazione del solvente.

La durata dello stampaggio è generalmente dell'ordine di pochi



secondi, ed è strettamente legata alla volatilità del solvente. I valori di pressione e temperatura variano a seconda dei materiali e dello spessore del film.

Relativamente alla distanza alla quale viene posto lo stampo rispetto al substrato durante lo stampaggio, è possibile:

- usare degli opportuni distanziatori (per esempio possono essere cresciuti per evaporazione su maschere o qualsiasi altro processo, e.g. deposizione di nanoparticelle).
- Usare stampi costituiti da pellicole leggere (ad esempio pellicole di polimeri metallizzate, lamine sottilissime di metallo, ecc.) che possono galleggiare sulla soluzione. In questo caso la distanza dello stampo dal substrato si autoregola.

Per quanto riguarda la determinazione della distanza tra stampo e substrato e la relazione tra i parametri dello stampaggio, una volta stabiliti i materiali, ovvero: substrato, solvente e materiale di stampaggio, sono automaticamente fissati densità ( $\text{g/dm}^3$ ) e peso molecolare ( $\text{g/mol}$ ) e la concentrazione di saturazione ( $\text{mol/dm}^3$ ) ovvero la concentrazione alla quale il soluto o sospeso inizia a precipitare. Gli elementi variabili del processo sono: area totale delle protuberanze o motivi dello stampo ( $\text{m}^2$ ); distanza a cui viene posto lo stampo rispetto al substrato ( $\text{m}$ ); concentrazione iniziale della soluzione ( $\text{mol/dm}^3$ ); volume iniziale della soluzione ( $\text{m}^3$ ).



La seguente equazione è basata sul bilancio di massa e mette in relazione i parametri del processo.

$$\frac{C_i}{C^*} = h \frac{A}{V_i}$$

Dove: "C\*" è la concentrazione alla quale si raggiunge la saturazione; "C<sub>i</sub>" è la concentrazione iniziale della soluzione; "h" è la distanza tra lo stampo ed il substrato; "A" è l'area totale dei motivi dello stampo; volume "V<sub>i</sub>" iniziale della soluzione.

I parametri debbono soddisfare le seguenti condizioni:

- 1  $h \leq 500 \mu m$ .
- 2  $C^* \geq \frac{dhA}{V_i P m}$  ovvero che la concentrazione sia tale da non saturare la soluzione prima che questa sia raccolta soltanto sotto le protuberanze dello stampo.

Per esempio, fissata una soluzione 100 volte più diluita rispetto alla concentrazione di saturazione, ed utilizzando 10  $\mu l$  per stampare 1  $cm^2$  dovremmo porre lo stampo ad una distanza di

$$\frac{10^{-2} C^*}{C^*} = h \frac{10^{-4} m^2}{10^{-8} m^3} \Rightarrow h = \frac{10^{-2} 10^{-8}}{10^{-4}} = 10^{-6} m = 1 \mu m$$

Per porsi nelle condizioni di ridurre la dimensione dei motivi stampati è sufficiente ridurre indipendente V<sub>i</sub> e/o C<sub>i</sub> di valori opportuni o aumentare h.

A priori, non esistono limitazioni di principio che indichino una preferenzialità per uno dei tre parametri, ferme restando le condizioni 1 e 2 di cui sopra.



In principio lo spessore iniziale della soluzione non è rilevante ai fini del processo.

I limiti raggiungibili riguardo alla riduzione del processo dipendono specificatamente dalle proprietà del particolare sistema quali: bagnabilità del substrato rispetto a soluto e solvente, dimensione delle molecole del soluto (o dimensione delle particelle disperse per sospensioni), capacità di auto-organizzazione, fenomeni di nucleazione (omo- o eterogenea) e crescita.

Il processo descritto nella presente invenzione è dimostrato con stampi contenenti motivi ripetuti. Il caso più generale di questa invenzione consiste di uno stampo con protuberanze multiple o con strutture fabbricate di varia complessità.

Gli stampi utilizzati possono essere stampi duri, ad esempio di cromo, acciaio, ossido di silicio. Si possono anche inoltre utilizzare stampe di materiale elastomerico, ad esempio poli-dimetilsilossano e stampi costituiti da pellicole sottili.

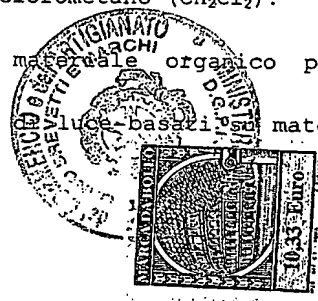
I seguenti esempi sono forniti per illustrare in modo non limitativo la presente invenzione.

#### ESEMPI

Esempio 1: Stampaggio di un film di tris-(chinolina) Aluminio (III) ( $AlO_3$ ) su silicio

In questo esempio viene usato come materiale di stampaggio un complesso organico di  $AlO_3$  solubilizzato in diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ).

$AlO_3$  è considerato il più importante materiale organico per la fabbricazione industriale di diodi emettitori a semiconduttori basati su materiali





organici (OLEDs). L'esempio può essere considerato come un passo per fabbricare OLEDs strutturati.

Come stampo è stato utilizzato una lamina di metallo (nel caso particolare d'oro) quadrata con lato 5 mm sulla lamina erano stati incisi una serie di linee parallele spesse 700 nm, profonde 150 nm e con periodicità 1.4  $\mu\text{m}$  le linee parallele costituivano i motivi dello stampo. La figura 2a mostra immagini al microscopio a forza atomica dei motivi dello stampo. La scala verticale va da 0 (nero) a  $z=158$  nm (bianco).

Sono stati depositati su un substrato, costituito da un pezzetto di circa 1  $\text{cm}^2$  di silicio monocristallino (orientato 111) con ossido nativo sulla superficie, 10  $\mu\text{l}$  della soluzione di cui sopra a due diverse concentrazioni, ottenute rispettivamente diluendo di circa un fattore a)  $10^4$  e b)  $3 \times 10^5$  una soluzione satura.

La distanza tra lo stampo e la superficie, calcolata con la formula proposta risulta 40 nm veniva regolata per mezzo di spaziatori precostituiti.

Le figure 2b (caso a) e 2c (caso b) mostrano immagini al microscopio a forza atomica dei motivi stampati.

I due casi corrispondono rispettivamente ai risultati R2 (2b) ed R3 (2c) schematizzati in figura 1; secondo la presente invenzione.

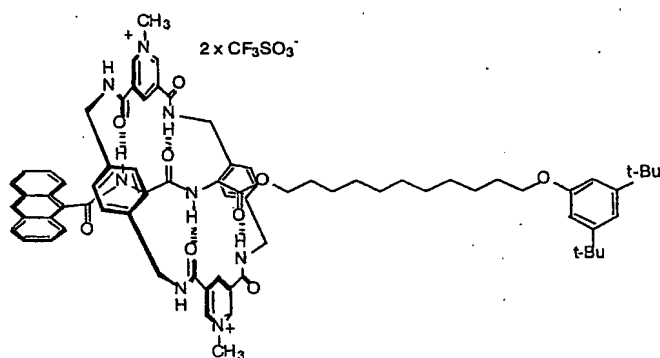
In particolare: 2b motivi di  $\text{AlQ}_3$  stampato di larghezza 200 nm e periodo 1.4  $\mu\text{m}$ . La scala verticale da 0 (nero) a  $z=45$  nm (bianco). 2c Film di un composto organico stampato in linee parallele spesse 70 nm. La scala verticale da 0 (nero) a  $z=23$  nm (bianco).





Esempio 2: Stampaggio di un film di rotassani su un substrato di silicio.

In questo esempio viene usato come materiale di stampaggio una macromolecola complessa chiamata rotassano. Lo scopo è dimostrare la generalità del metodo. I Rotassani sono una nuova classe di supramolecole costituite da un macrociclo chiuso attorno ad una catena lineare. E' riportata la formula di struttura del particolare rotassano usato.



In generale i rotassani sono molecole complesse studiate per applicazioni in elettronica molecolare.

Lo stampo usato consiste in una griglia circolare di metallo (in rame) con diametro di 3 mm spessa 20  $\mu\text{m}$ . I motivi dello stampo sono costituiti da una serie di maglie quadrate larghe 10  $\mu\text{m}$  e distanti 20  $\mu\text{m}$ . La figura 3a mostra un'immagine al microscopio ottico dei motivi dello stampo.

Sono stati depositati 20  $\mu\text{l}$  e 5  $\mu\text{l}$  di una soluzione del EPARME in acetone (concentrazione 1 g/l) su un pezzetto di circa 1  $\text{cm}^2$  di silicio ricoperto di ossido termico e modificato con uno strato di esametildisilossano sulla superficie.



In questa configurazione (ovvero usando uno stampo leggero) la distanza tra stampo e superficie è controllata dal galleggiamento della griglia sulla soluzione.

Le figure 3b (caso 20  $\mu\text{l}$ ) e 3c (caso 5  $\mu\text{l}$ ) mostrano immagini al microscopio a forza atomica dei motivi stampati, i due esempi corrispondono al risultato R2 schematizzato in figura 1 ma con diverso grado di riduzione dei motivi stampati.

Fig. 3b Film di EPARME stampato di larghezza 10  $\mu\text{m}$  e periodo 20  $\mu\text{m}$  (in questo caso non si ha riduzione delle dimensioni dei motivi stampati rispetto ai motivi stampati originali dello stampo). La scala verticale da 0 (nero) a  $z=150\text{ nm}$  (bianco).

Fig. 3c Film di EPARME stampato di larghezza 1  $\mu\text{m}$  e periodo 20  $\mu\text{m}$  (in questo caso la riduzione delle dimensioni dei motivi stampati rispetto ai motivi originali dello stampo è di un fattore 10). La scala verticale da 0 (nero) a  $z=20\text{ nm}$  (bianco).

\* \* \*



## RIVENDICAZIONI

1. Processo di stampaggio per ottenere motivi di dimensione nanometrica e micrometrica su un substrato, comprendente i) l'applicazione di una soluzione o sospensione di un materiale di stampaggio su detto substrato, ii) il posizionamento, senza applicare pressione, di uno stampo che presenta motivi in rilievo, ad una distanza da 0 nm a 500  $\mu\text{m}$  dal substrato, e iii) l'evaporazione di detta soluzione o sospensione.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto materiale è scelto dal gruppo costituito da polimeri solubili, o precursori di polimeri.

3. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui detto materiale è scelto dal gruppo costituito da polianilina, polifenilenvinilene, poli-(3-alchil-tienile e loro miscele.

4. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto materiale è scelto dal gruppo costituito da tris-(chinolina)Aluminio, rotassani, politiofeni, ftalocianine e loro miscele.

5. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto materiale è scelto dal gruppo costituito da sostanze colloidali.

6. Processo secondo la rivendicazione 5, in cui detto materiale è Au o Ag colloidale.

7. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto materiale e/o detta soluzione o sospensione è chimicamente reattiva con la superficie del detto substrato, in particolare può dare luogo a corrosione, chemisorbimento, o polimerizzazione.





8. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detta distanza è variata durante lo stampaggio.
9. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto stampo ha protuberanze multiple.
10. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto stampo è uno stampo duro, preferibilmente di cromo, acciaio, o ossido di silicio.
11. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto stampo è uno stampo di materiale elastomerico, preferibilmente polidimetilsilossano.
12. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto stampo è costituito da una pellicola sottile di materiale che galleggia su detta soluzione.
13. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detta fase di evaporazione avviene ad una temperatura nell'intervallo tra -70 e 300 gradi centigradi.
14. Processo secondo la rivendicazione 6 in cui il detto substrato ha una area superficiale ordini di grandezza più grandi rispetto alle dimensioni delle protuberanza dello stampo.
15. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto stampo è posizionato in configurazione inclinata rispetto alla superficie del detto substrato, producendo così sul substrato motivi con uno spessore spazialmente variabile.
16. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui detta soluzione contiene più materiali di stampaggio in forma di soluti, detti soluti essendo adatti per precipitare selettivamente in tempi diversi, generando così disomogeneità di composizione controllate nei motivi

ottenuti.

17. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui dette soluzioni contengono materiali di stampaggio in quantità adatte per reagire in volumi di reazione del ordine di grandezza dei picolitri.

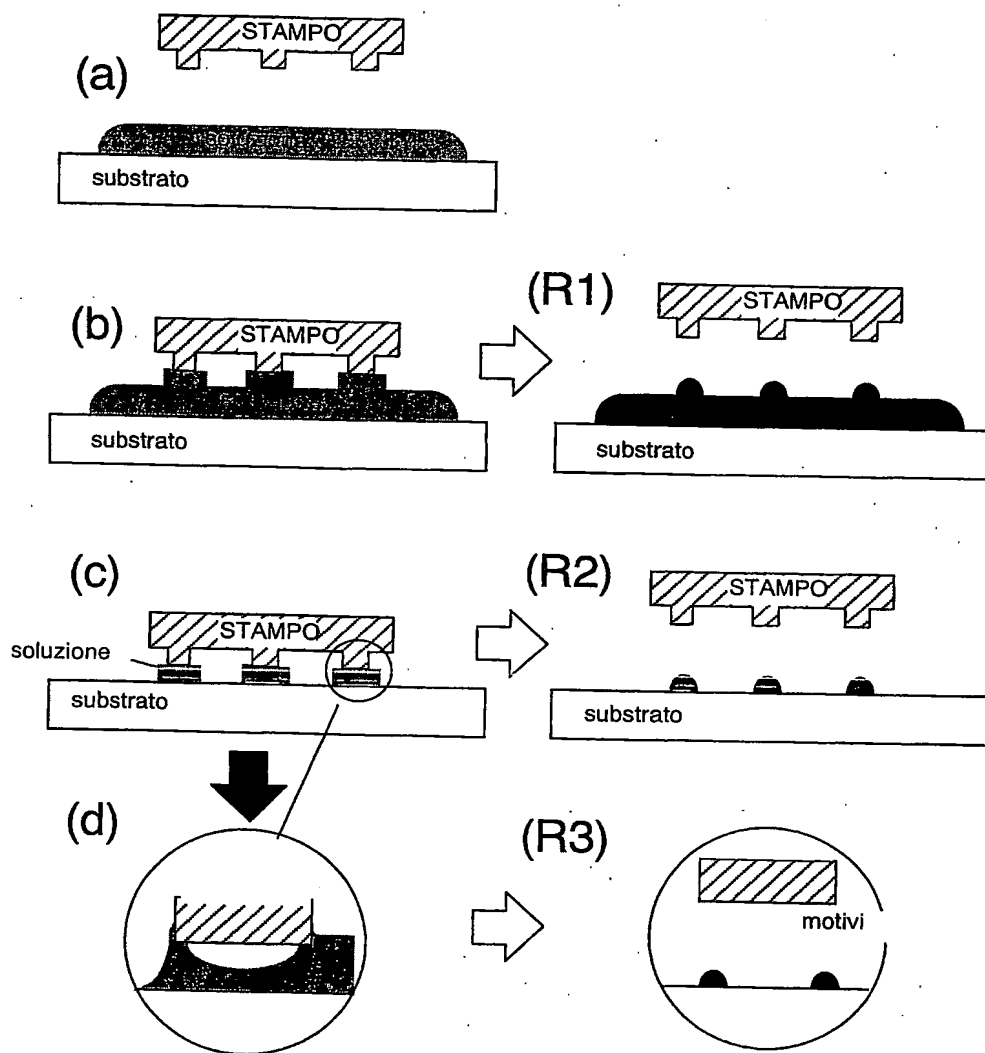
18. Impiego di un procedimento secondo la rivendicazione 1, per scrivere localmente un'informazione su un film, ovvero ottenere una densità di stoccaggio di informazioni uguale o superiore a quella con sistemi di scrittura binaria.

19. Impiego del processo secondo la rivendicazione 1 per fabbricare elettrodi di materiali organici od inorganici.

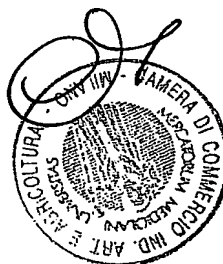
Il Mandatario:

- Dr. Ing. Guido MODIANO -





MI 2002A 001961

**Fig.1**

TAV. II

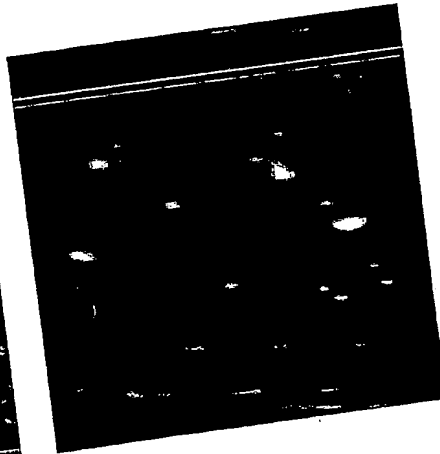
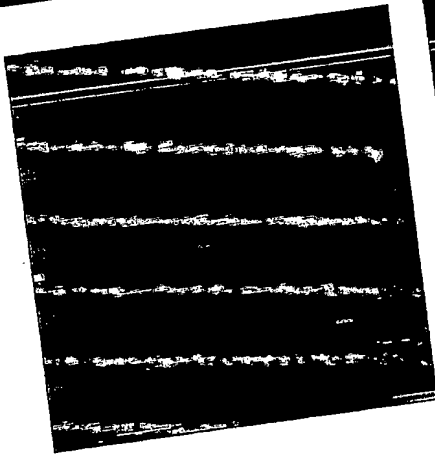
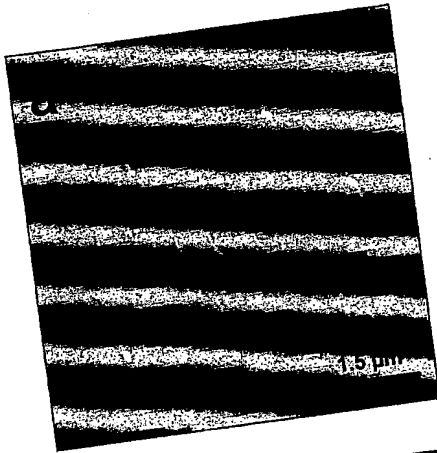
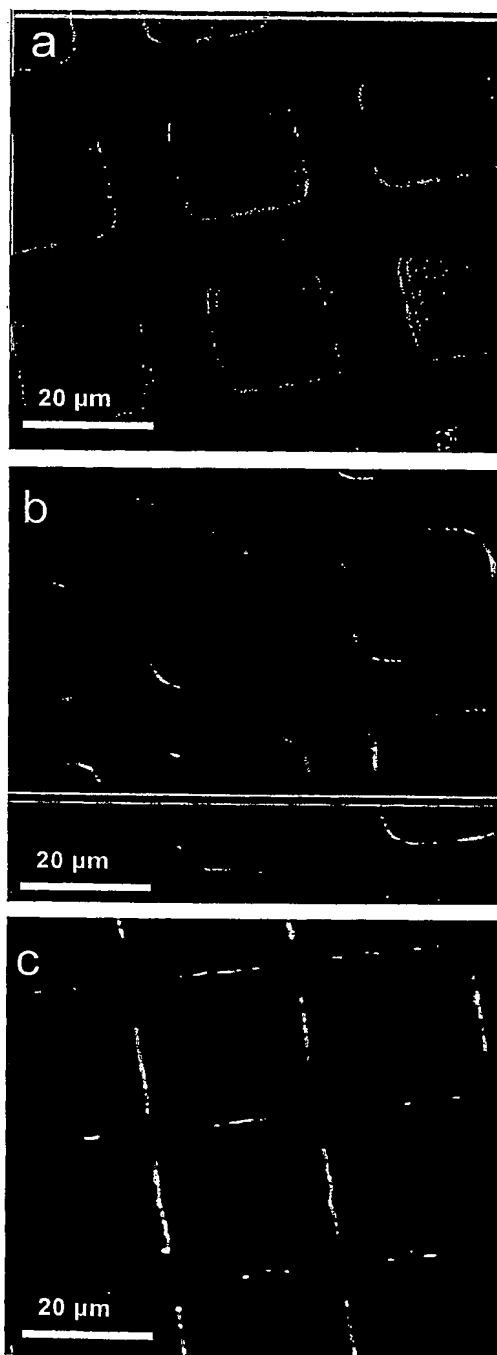


Fig.2

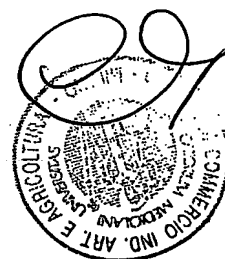
MI 2002A 001961



*[Handwritten signature]*



MI 2002A 001961



**Fig.3**

A handwritten signature, possibly 'r', located at the bottom right of the page.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**